



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Analysis of Carrier Dynamics in Photocatalytic Materials Using Ultrafast Spectroscopy [an abstract of entire text]
Author(s)	市原, 文彦
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14253号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/82946
Type	doctoral thesis
File Information	ICHIHARA_Fumihiko_summary.pdf



学 位 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称

博士（理学）

氏名 市原 文彦

学 位 論 文 題 名

Analysis of Carrier Dynamics in Photocatalytic Materials Using Ultrafast Spectroscopy

(超高速分光法をもちいた光触媒材料内のキャリアダイナミクスの解析)

光触媒をもちいた水分解や二酸化炭素還元反応は、持続可能な社会の実現に向けて有望な技術として期待されている。また工業的には太陽光を吸収し、高効率で安定的に生成することが求められている。しかしながら、現状の光触媒の反応効率は、工業的利用に必要な効率にいたっていない。光触媒活性の向上には元素ドーピングや表面構造、触媒表面の欠陥サイト、光増感剤の添加、活性点としての助触媒の担持などアプローチが多岐にわたるが、活性向上のメカニズムが明らかになっていないため、新規材料開発の指針を得ることは容易ではない。

光触媒反応は光照射によって生成された電子・正孔対により反応が進むことから、光照射後の物性を観測することができる超高速分光法に基づく反応機構の理解、特に光触媒材料内のキャリアダイナミクスの理解は、新たな光触媒材料設計の指針を与える有効な手段の一つである。数ある高速分光法の中でも過渡吸収分光法はバンドギャップ間を光励起によって生成されたキャリアの非発光の振る舞いを観測できる有用なツールである。本研究では過渡吸収分光法を主とした、高速分光法をもちいてドーパントが酸化物光触媒に与える影響と、無機・有機光触媒と助触媒の相互作用を理解することで、新規材料設計の指針を得ることを目的とした。

本学位論文は1章の緒言および6章の結言を含む6章から構成されている。

第2章では、本研究でもちいた過渡吸収分光装置の装置構成について述べるとともに、もちいた過渡吸収分光法によって得られる減衰曲線の従来のフィッティング手法と本研究で採用したフィッティング手法について概説した。

第3章では、可視光応答型光触媒であるLa, Cr ドープ SrTiO₃ のキャリアダイナミクスについて述べる。元素ドーピングはワイドギャップ半導体の可視光応答化によくもちいられる手法で、不純物準位をバンド間に形成し可視光をもちいて光励起を促す方法である。しかしながら、ドーピングによって可視光応答化した光触媒は、可視光下で光触媒活性を示す一方、もともとワイドギャップ半導体をもつ紫外光下での高い光触媒活性を消失させてしまい、紫外・可視全体での光触媒活性が低下してしまう問題があった。この問題のメカニズムを明らかにするためにLa, Cr ドープ SrTiO₃ をモデル材料として、La とCrそれぞれのドーパントが及ぼす影響を、過渡吸収分光法をもちいて測定を行った。La ドープ SrTiO₃ 中でのキャリアダイナミクスでは、SrTiO₃の伝導帯であるTi3d軌道とLaの軌道が複合し、光励起電子を伝導帯の高い位置まで励起・保持できるため、キャリア寿命

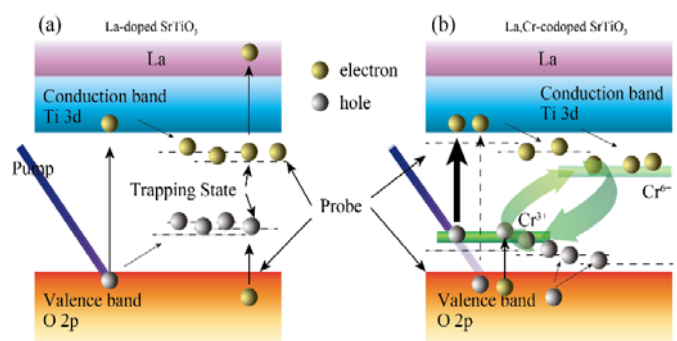


Figure 1. La ドープ SrTiO₃ と、La, Cr ドープ SrTiO₃ の紫外光励起後のキャリアダイナミクス

が大幅に伸びた。一方、Cr をドーピングした SrTiO_3 では、紫外光照射下での励起子は Cr 不純物準位由来であり、 SrTiO_3 本来の価電子帯である酸素 2p 軌道からの励起の抑制が示唆された。この結果は、ドーピング法による高活性な光触媒の開発において、La 等の伝導帯中に新たな準位を形成する元素は、母材となる半導体の光触媒活性を減少させず、キャリアの長寿命化に貢献することから有用である可能性を見出した。(図 1)

第 4 章では、光触媒活性向上に不可欠な代表的な助触媒である白金を担持した Pt/SrTiO_3 中のキャリアダイナミクスについて述べる。貴金属元素に代表される助触媒は、水素発生時の過電圧を大幅に下げる働きや、活性点として働きがあるため、高活性な光触媒設計に必要不可欠な要素である。また、助触媒担持により電荷の分離能が向上することが期待されている。しかしながら、理論計算の分野では Pt などの金属助触媒の幅広い状態密度は多くの光触媒材料の価電子帯と伝導帯の橋渡しをしてしまい、生成された電子正孔対をトラップし再結合中心として働くことが示唆されている。本研究では水素発生に対して有用な Pt と比較のため局在化した状態密度をもつ Ni を SrTiO_3 粉末に担持し、 SrTiO_3 中の正孔由来の過渡吸収信号の減衰について詳細に検討した。光触媒反応による水素生成では電子のみが助触媒へ移動し反応に関与するため正孔のキャリア長寿命化が望まれるが、助触媒担持量の増加に伴い、正孔の減衰の速さを示す減衰定数も線形的に増加した。このことから助触媒は SrTiO_3 中で励起された電子と正孔を捕集し再結合中心として働くことを明らかにした。特に、Pt は Ni よりも減衰定数の増加を加速させることが観測されたため、Pt の幅広い状態密度がキャリアの再結合に大きく寄与していることが考えられる。さらに、正孔の犠牲試薬存在下では、この助触媒内での再結合が抑制されることが観測された。反対に、電子の犠牲試薬存在下では再結合がさらに促進されることが観測された。以上のことから、図 2 のようなキャリアダイナミクスさらに、フェムト秒の過渡吸収分光法をもちいることで、400 ps 以内に表面近傍に生成された正孔のトラップと、 $\sim \mu\text{s}$ でバルク内の正孔が助触媒によりトラップされることが示唆された。このことから、遷移金属のように局在化した状態密度をもち、Pt のような水素発生に適した水素の吸着・脱離エネルギーをもつ助触媒の設計により、効率的な水の完全分解が期待できる。

第 5 章では、近年注目を集めている有機物半導体光触媒の開発とそのキャリアダイ

ナミクスについて提言した。鈴木・宮浦カップリングと菌頭カップリングをもちいて構造の似通ったモノマーおよびポリマーを合成し、その光触媒活性およびキャリアダイナミクスを評価した。菌頭カップリング反応にて作製したポリマーは分子間のアルキル結合により、光励起により生成された電子が非局在化してしまうのに対し、鈴木・宮浦カップリングによって作製したポリマーでは、分子間が単結合によって構成され、光励起電子がモノマー内に局在化することを時間分光マイクロ波分光により明らかにした。また、フェムト秒過渡吸収分光測定では、光励起電子が、材料中の C-C 単結合で局在化した電子は助触媒との強い相互作用が発揮し、共役ポリマーと助触媒間での電子移動が簡易なのに対し、C-C 三重結合で構成される共役ポリマーでは、電子移動が困難であることを示した。さらに、鈴木・宮浦カップリングをもちいて作製した試料では、時間分解 PL 分光測定結果より、助触媒・二酸化炭素存在下ではポリマー半導体内で生成された電子が二酸化炭素還元反応にて消費されるため、電子寿命が極端に短くなることが観測された。このように、有機物半導体中の結合状態による助触媒との相互作用を観測することで、反応中の電荷移動過程を観測した。この結果は C-C 単結合で構成された異なるポリマー材料も、二酸化炭素還元反応に有用である可能性が示唆された。

第 6 章では、この研究によって得られた新たな知見と今後の展望をまとめた。

以上、本研究では代表的な酸化物光触媒中の励起状態を、過渡吸収分光法をもちいることで、従来、高活性な

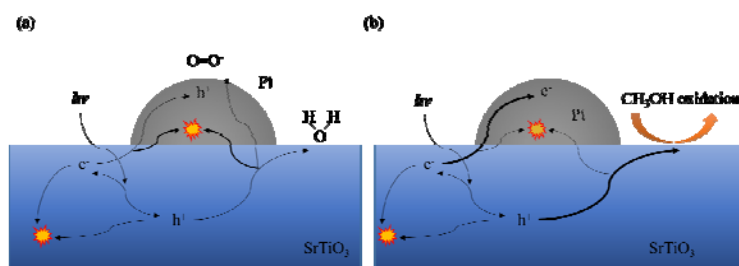


Figure 2. Pt/SrTiO_3 で助触媒が引き起こす再結合の影 響 (a) 酸素雰囲気中、(b) メタノール蒸気雰囲気中

光触媒材料探索でおこなわれてきた、ドーピング法と助触媒担持法が与えるキャリアダイナミクスへの影響を評価した。ドーピング法では伝導帯中に新たに準位を形成する元素をドーピングすることにより、半導体をもつ光触媒活性を保持するとともに、キャリアの長寿命化させることができるため、新たな材料開発の指針となる結果を得た。また、バンドギャップ内に不純物準位を形成するドーピングの場合に発現する半導体をもつ光触媒活性の低下のメカニズムを明らかにした。助触媒担持法では、従来、議論されてこなかった正孔のPt助触媒へのトラップ過程を観測し、Pt助触媒が光触媒反応の活性点であるとともに、再結合中心として働くトレードオフの関係を見出した。また、近年注目されている、有機物光触媒をもちいた二酸化炭素還元反応メカニズムを、各種高速分光と理論計算をもちいることで、有機物半導体中で生成された光励起キャリアが反応に係るまでの移動過程を観測し、分子間結合状態による材料設計の指針を得ることができた。